

Krainin

L27 ANSWER 37 OF 48 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS

AN 1975:515967 CAPLUS Full-text

DN 83:115967

TI Heat stabilizers for vinyl chloride resins

IN Kawasumi, Haruo; Sato, Nobutomo; Morita, Keiji; Miyaji, Yoshihiro;
Hayashi, Hideo

PA Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 50051147	A2	19750507	JP 1973-100853	19730907
PRAI	JP 1973-100853		19730907		

AB Heat stabilized vinyl chloride resin compns. contain Ca stearate (I) [1592-23-0] 0.1-1.0, Zn stearate (II) [557-05-1] 0.1-1.0, organotin compds. 0.05-3.0, polyols 0.05-0.7, lubricants 0.1-1.5, and Ca, Mg, or Al carboxylate salts 0.1-2.0 weight% (based on resin). Thus, a mixture of PVC [9002-86-2] 100, I 0.5, II 0.5, diisooctyl dioctyltinbis(thioacetate) (III) [26401-97-8] 0.1, Ca acrylate [6292-01-9] 0.5, polyethylene glycol [25322-68-3] 0.3, and stearic acid [57-11-4] 0.5 part was rolled 5 min at 170° to give 0.5-mm sheets which blackened after 80 min in an oven at 200°, compared with 55 min for a similar sheet without I and 60 min for a similar sheet without III. Similarly stabilized was hexadecyl vinyl ether-vinyl chloride copolymer [25820-80-8].

IT 9002-90-8 25322-68-3

RL: USES (Uses)

(heat stabilizers containing, for low-toxic vinyl
chloride polymers or copolymers)

IT 9002-86-2

RL: USES (Uses)

(heat stabilizers for, low-toxic)



特 許 願 (1)

(2,000円)

昭和48年9月7日

特許庁長官 斎藤 英 雄

1. 発 明 の 名 称
ネフアンテカエンカ
熱安定化塩化ビニル樹脂組成物
2. 発 明 者
氏 名 カワ スミ ハル オ (ほか4名)
川 角 肇 雄
所 在 名古屋市中区錦見町1-1
東亜合成化学工業株式会社研究室内
3. 特 許 出 願 人
氏 名 同上
所 在 東京都港区西新橋1の14の1

名 称 (303) 東亜合成化学工業株式会社
代表取締役 増田 完 五

4. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 願書副本 1 通

48 100853

明 細 書

1. 発 明 の 名 称
熱安定化塩化ビニル樹脂組成物
2. 特 許 請 求 の 範 囲
1. 塩化ビニル樹脂100重量部に対して下記
a) ~ f) を添加してなる熱安定化塩化ビニル樹脂組成物。
a) ステアリン酸カルシウム 0.1~1.0重量部
b) ステアリン酸亜鉛 0.1~1.0重量部
c) 有機錫化合物 0.05~3.0重量部
d) 多価アルコール 0.05~0.7重量部
e) 清 剤 0.1~1.5重量部
f) カルボン酸のカルシウム、マグネシウム、
アルミニウム塩より選ばれた少なくとも1種
を 0.1~2.0重量部。
3. 発 明 の 詳 細 な 説 明
本発明は熱安定性にすぐれた塩化ビニル樹脂組成物に関するものである。
塩化ビニル樹脂(以下PVCと記す)の成造加工においてPVC単独ではその加工温度でPVC

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 50-51147
- ③公開日 昭50.(1975) 5. 7.
- ②特願昭 48-100853
- ②出願日 昭48.(1973) 9. 7
- 審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 7438 48
7438 48 7438 48
6843 48

⑤日本分類

250C121.2
250A232.51
250C121.11
250C121.23

⑤Int.Cl²

C08L 27/06
C08K 5/09
C08K 5/57
C08K 5/05 //
(C08K 5/09
C08K 5/57
C08K 5/05)
(C08K 5/57

最終頁へつづく

は容易に塩酸を発生しつつ熱分解を起し、成型物は機械的強度の劣化と同時に黒褐色に着色する。この熱分解による着色を防止する為加工に際してはナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、バリウム、アルミニウム、錫、鉛などを含有有機化合物、無機化合物及びエポキシ化合物、含窒素有機化合物など塩酸捕捉能のある化合物が熱安定剤として用いられている。これら熱安定剤の中でもカドミウム、バリウム、鉛のカルボン酸塩、鉛無機塩、有機錫化合物は熱安定化作用が強く、従来より大量に使用されている。

しかし最近では、PVC加工作業上の労働衛生の面、及びPVCの食品容器包装上の食品衛生の面よりカドミウム、バリウム、鉛、鉛系の熱安定剤はその使用がきびしい規制をうけるようになって来ている。その為熱安定化作用が弱く従来あまり使用されていなかったマグネシウム化合物、カルシウム化合物、亜鉛化合物が無害性熱安定剤として見直されて来た。しかしこれら無害性熱安定剤配合はカドミウム化合物、バリウム化合物、

鉛化合物、錫化合物などの熱安定剤配合と比較して成型加工における連続運転性に劣り、生産性の低下、成型品のコスト上昇など大きな問題がある。そこで本発明者等は日本塩ビ食品衛生協同会（略称：J.H.P.A.）及びアメリカの F.D.A 認可の無毒性熱安定剤を使用して安価で、且つ熱安定性が良好で生産性に優れた配合系について総合的な検討を行なった結果、カルシウム及び亜鉛の金属石けん、錫系（前記 J.H.P.A. 及び F.D.A. により認可された）安定剤、及びカルボン酸のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムより選ばれた少くとも 1 種の化合物、以上の化合物が無毒安価であり、すぐれた熱安定性を与えることを見出し、引続く研究の結果、本発明の樹脂組成物を完成するに至った。

即ち本発明は、塩化ビニル樹脂 100 部（重量部；以下同じ）に対して下記 a) ~ f) を添加してなるものである。

- a) ステアリン酸カルシウム 0.1~1.0 部
- b) ステアリン酸亜鉛 0.1~1.0 部

3

次に b) のステアリン酸亜鉛の使用量であるが、これが塩化ビニル樹脂 100 部に対して 0.1 部未満となるときは配合によつて得た P.V.C 成形物の熱安定性が不充分となり、又 1.0 部をこえると逆に P.V.C 成形物の熱安定性を劣化しコスト高になると云う不利がある。

又 c) の有機錫化合物としては J.H.P.A.、および F.D.A. により認可されているステアリン酸第 1 錫塩、オレイン酸第 1 錫塩、ジ- α -オクタール錫ラウリン酸塩、ジ- α -オクタール錫マレイン酸塩ポリマー、ジ- α -オクタール錫マレイン酸エステル塩、ジ- α -オクタール錫ビス（イソオクタールチオグリコール酸エステル）塩、ジ- α -オクタール錫 1,4-ブタンジオールチオグリコール酸塩、ポリ（チオビス- α -ブチル錫サルファイド）、ジ- α -オクタール錫チオ安息香酸塩 2 エテルヘキシルチオグリコール酸エステル塩などであり、これらはその配合量が塩化ビニル樹脂 100 部に対して 0.05 部未満の場合には熱安定性効果に乏しく、3.0 部をこえる場合には組成物のコスト上昇とな



5

特開 昭50-51147(2)

- e) 有機錫化合物 0.05~3.0 部
- d) 多価アルコール 0.05~0.7 部
- e) 滑 剤 0.1~1.5 部
- f) カルボン酸のカルシウム、マグネシウム、アルミニウム塩より選ばれた少くとも 1 種を 0.1~2.0 部。

以上であるが、本発明で適用する塩化ビニル樹脂は通常の懸濁重合、乳化重合、塊状重合または溶液重合によつて得られる塩化ビニル単独重合体及び塩化ビニルを主体とし、これと共重合し得るビニルエステル、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル、ビニルケトン、ビニリデンハライドなどのビニル系単量体或はモノオレフィン単量体との共重合体をも包含する。

又本発明の目的を達成するために使用する前記 a) のステアリン酸カルシウムの添加量は塩化ビニル樹脂 100 部に対して 0.1~1.0 部であるが、0.1 部未満では配合によつて得た P.V.C 成形物の熱安定性は充分満足されるものとはならず、1.0 部を越えると P.V.C 成形物の色調の悪化、プレートアウトの発生、コストの上昇などの面で不利となる。

4

るのみならず、J.H.P.A. で定められた規制値をこえることになり、好ましくない。

次に又 d) で使用する多価アルコールであるが、これにはグリセリン、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、モノおよびジベンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトールなどが挙げられる。

これら多価アルコールの添加量は製品の相溶性、プレートアウト、ブリードなどを考慮して定めるべきであり、塩化ビニル樹脂 100 部に対して 0.05~0.7 部の範囲とすべきであるが、かゝる範囲内において前記した諸欠点の発現が認められない。又 e) の滑剤としてはポリエチレン、合成パラフィン、ポリプロピレンの如き脂肪族炭化水素、ステアリン酸の如き高級脂肪酸、オレイルパルミトアミド、エタレンビス脂肪酸アミドの如きアミド化合物、ステアリン酸- α -ブチル、セバシン酸ジブチルの如き脂肪酸エステル、スパームアセチワックス、モンタンワックスの如きワックス

6

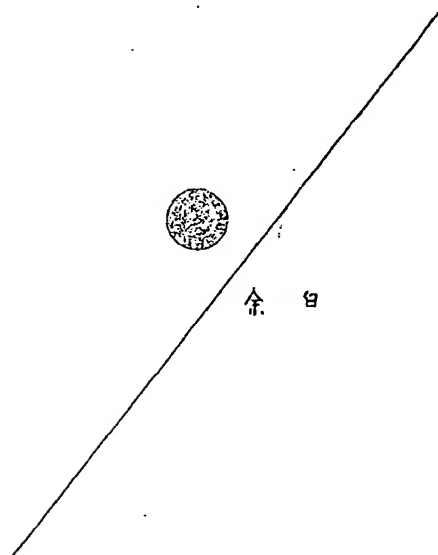
類等の汎用滑剤が挙げられ、その使用量が塩化ビニル樹脂100部当り0.1~1.5部の範囲で成形物に対して好結果を与える。

次に又(1)に記載したカルボン酸のカルシウム、マグネシウム、アルミニウムの塩類としては、低級脂肪酸カルボン酸、又はオキシカルボン酸のマグネシウム、カルシウム、アルミニウム塩類であり、低級脂肪酸カルボン酸、オキシカルボン酸の上記塩類としては、炭素数1乃至6の脂肪酸炭化水素基を有するカルボン酸金属塩、又は炭化水素基の水素を水酸基で置換したオキシカルボン酸金属塩であつて分岐の有無を問わない。更にモノ又はポリカルボン酸、ポリオキシカルボン酸の上記金属塩であつてもよい。

具体的にはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、イソ酪酸、イソバレリアン酸の如き飽和モノカルボン酸の金属塩、クロトン酸、ビニル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、ナグリン酸、プロピオール酸、テトラオール酸の如き不飽和モノカルボン酸の金属塩、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、

7

を実施した。その結果は第1表に示す通りであつた。



9

特開 昭50-51147(3)

グルタル酸の如き不飽和ジカルボン酸の金属塩、グルコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸の如きオキシカルボン酸の金属塩などが挙げられる。

これらの使用量は、塩化ビニル樹脂100部に対して0.1~2.0部であるが、0.1部未満ではPVC成形物の熱安定性は期待出来ず、又2.0部をこえても使用量に比例した熱安定性向上の効果はなく、製品コストの上昇と云う欠点もあり、上記範囲内で添加することが必要である。

以下に本発明を実施例、比較例によつて説明するが、これらにおいて組成物の熱安定性評価の特性値を示す熱化時間は、各組成物を170℃に加熱したロール上で5分間露置して厚さ0.5%のシートを作り、これを200℃に温度を調節したギャー氏式オーブンに入れて加熱し、シートが分解変色し完全黒化するまでの時間を測定して熱化時間としたものである。

実施例1~16および比較例1~8

下記第1表に示す塩化ビニル樹脂組成物の配合を失くさない、その各々について熱安定性試験

8

第 1 表

		実 例																比 較 例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	4	5	6	7	8	
塩化ビニル単独重合体 (例)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
ステアリン酸カルシウム (例)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	
ステアリン酸亜鉛 (例)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
有機銅化合物	ジ-ロ-オクテノールビス(1-ソオクテ ルチオグリコール(エステル)塩	(例)	0.1			0.1	0.2	0.1	0.1		0.1				0.1		0.1			0.1			0.1			
	ジ-ロ-オクテノールマレイン酸エス テル塩	(例)			0.1					0.1																
	ジ-ロ-オクテノール1,4-ブタンジ オールチオグリコール(エステル)塩	(例)									0.1															
	ジ-ロ-オクテノール銅マリン酸塩	(例)			0.1							0.1									0.1					
	オレイン酸第1級塩	(例)													0.1			0.1								
	ステアリン酸第1級塩	(例)														0.1										
	アクリル酸カルシウム (例)	0.5																0.5								
	アクリル酸マグネシウム (例)		0.5																							
	アクリル酸アルミニウム (例)			0.5																						
	酢酸カルシウム (例)								0.7																	
銅金属塩	酢酸カルシウム (例)									0.7																
	メタクリル酸カルシウム (例)										0.7															
	プロピオン酸カルシウム (例)					0.3	0.5	1.0	0.5			0.7									0.5					
	マレイン酸マグネシウム (例)												0.7													
	マロン酸アルミニウム (例)														0.7											
	グルタル酸カルシウム (例)															0.7										
	クエン酸カルシウム (例)																0.7									
	クエン酸マグネシウム (例)																	0.7								
	多価アルコール	(例)								0.3								0.3								
	マンニトール (例)										0.3						0.3									
ポリアルコール	ポリエチレングリコール (例)	0.3	0.3	0.3							0.3							0.3	0.3	0.3	0.3					
	プロピレングリコール (例)											0.3														
	ソルビトール (例)												0.3				0.3									
	ペンタエリスリトール (例)					0.3	0.3	0.3	0.3						0.3							0.3	0.3	0.3	0.3	
	ステアリン酸 (例)	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5					0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
清 別	パラフィンワックス (例)			0.5							0.5	0.5				0.5	0.5									
	オレイルパルミトアミド (例)												0.5													
	熱安定性(黒化時間)	(分)	80	80	80	65	70	80	70	80	80	80	80	80	70	70	70	70	60	55	45	30	50	40	30	

10

実施例 17、18 及び比較例 9、10

塩化ビニル 9.5 部、セチルビニルエーテル 5
部よりなる混合物を共重合して得た共重合体を用
いて

- (1) 実施例 1 と同様の熱安定剤配合による樹脂組
成物 (実施例 17)
- (2) 実施例 4 と同様の熱安定剤配合による樹脂組
成物 (実施例 18)
- (3) 比較例 4 と同様の熱安定剤配合による樹脂組
成物 (比較例 9)
- (4) 比較例 7 と同様の熱安定剤配合による樹脂組
成物 (比較例 10)

以上の 4 種の組成物を得、それらの熱安定性も試
験して附 2 表の結果を得た。

第 2 表

	熱安定性 (分)
実施例 17	80
" 18	80
比較例 9	40
" 10	40

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

5. 前記以外の発明者

名古屋市中区船見町1-1
東亜合成化学工業株式会社 研究所内

氏名	佐 佐 木 信 友
居 所	同 所
氏名	森 田 敏 治
居 所	同 所
氏名	山 崎 昌 雄
居 所	同 所
氏名	林 秀 雄

庁内整理番号

⑤2日本分類	⑤1 Int. Cl?
	C08K 5/09
	C08K 5/05)
	(C08K 5/05
	C08K 5/09
	C08K 5/57)